

Document 2

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-041296

(43)Date of publication of application : 13.02.1998

(51)Int.Cl.

H01L 21/316

H01L 21/31

(21)Application number : 08-211855

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 23.07.1996

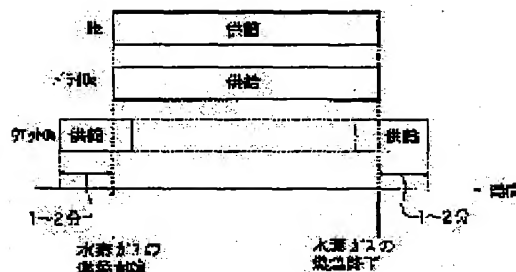
(72)Inventor : SUZUKI ATSUSHI  
KASHIWAGI AKIHIDE

## (54) OXIDIZING SEMICONDUCTOR SUBSTRATE AND OXIDIZING APPARATUS

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To form only a wet oxide film having little structural strain in the surface of a semiconductor substrate in the pyrogenic oxidation.

**SOLUTION:** A combustion reaction system is filled with a water vapor— containing oxygen gas in a period before and after starting the combustion reaction with H and O gases and in a period before and after stopping this reaction. For this, if the combustion reaction system communicates with the oxidizing system, only a wet oxide film with little structural strain can be formed by preventing the detonating gas reaction and forming of a dry oxide film on the surface of the substrate.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-41296

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月13日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/316			H 0 1 L 21/316	S
21/31			21/31	E

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-211855

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 7 月23日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号

(72) 発明者 鈴木 篤

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号 ソニ  
ー株式会社内

(72) 発明者 柏木 章秀

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号 ソニ  
ー株式会社内

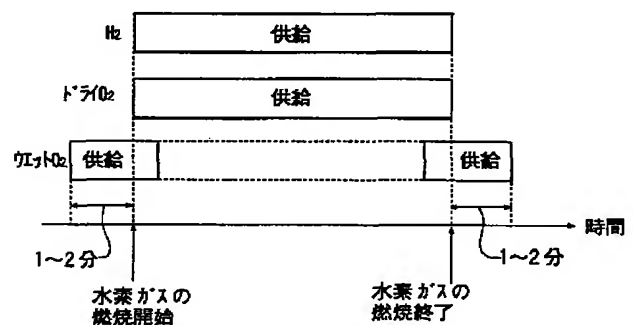
(74) 代理人 弁理士 土屋 勝

(54) 【発明の名称】 半導体基板の酸化方法及び酸化装置

(57) 【要約】

【課題】 パイロジェニック酸化に際して、半導体基板の表面に構造的な歪みの少ないウエット酸化膜のみを形成する。

【解決手段】 水素ガス及び酸素ガスによる燃焼反応の開始前から開始後までの期間と停止前から停止後までの期間とに、水蒸気を含む酸素ガスで、燃焼反応を行う系を満たす。このため、燃焼反応を行う系と酸化を行う系とが連通していても、爆鳴気反応を防止しつつ、半導体基板の表面にドライ酸化膜が形成されることを防止して、構造的な歪みの少ないウエット酸化膜のみを形成することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素ガスと酸素ガスとを燃焼反応させて水蒸気を発生させ、この水蒸気を含む雰囲気中で半導体基板を酸化する半導体基板の酸化方法において、前記燃焼反応の開始前から開始後までの期間と停止前から停止後までの期間とに、水蒸気を含む酸素ガスで、前記燃焼反応を行う系を満たすことを特徴とする半導体基板の酸化方法。

【請求項2】 水素ガスと酸素ガスとを燃焼反応させて水蒸気を発生させ、この水蒸気を含む雰囲気中で半導体基板を酸化する半導体基板の酸化方法において、前記酸素ガスに水蒸気を含ませておくことを特徴とする半導体基板の酸化方法。

【請求項3】 半導体基板の酸化を行うための処理炉と、水素ガスの供給管と酸素ガスの供給管とが接続されている燃焼室と、前記処理炉と前記燃焼室とを接続している配管とを具備する半導体基板の酸化装置において、水蒸気を含む酸素ガスの供給管が前記燃焼室に接続されていることを特徴とする半導体基板の酸化装置。

【請求項4】 半導体基板の酸化を行うための処理炉と、水素ガスの供給管と酸素ガスの供給管とが接続されている燃焼室と、前記処理炉と前記燃焼室とを接続している配管とを具備する半導体基板の酸化装置において、前記酸素ガスの供給管に水蒸気発生手段が接続されていることを特徴とする半導体基板の酸化装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本願の発明は、半導体装置の製造に際して半導体基板にパイロジェニック酸化を行うための酸化方法及び酸化装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】半導体装置の高集積化及び高性能化に伴って、半導体素子を構成する各要素は微細化が要求されている。特にMOS型トランジスタのゲート酸化膜では、薄膜化と高信頼性との両方が要求されている。薄いゲート酸化膜を形成するための半導体基板の酸化方法としては、ウェット酸化とドライ酸化とが従来から広く知られており、特に前者は後者に比べて信頼性の高い酸化膜を形成できることが知られている。

【0003】その理由は、酸化膜の構造的な歪みに関係していると考えられている。即ち、シリコン酸化膜はシリコン基板から圧縮応力を受けてシリコン基板との界面近傍で構造的に歪んでいるが、ウェット酸化膜はドライ酸化膜に比べてその歪みが少ないとされている（例えば、H.Satake et al., Extended Abstracts of the 1995 International Conference on Solid State Devices and Materials, 1995, pp. 264-266、及びJ.Yugami et al., in Tech. Dig. IEDM, 1995, pp. 855-858）。

【0004】従って、信頼性の高い薄いゲート酸化膜を形成する方法としては、ウェット酸化が適している。ウ

ェット酸化は、以前は、純水を加熱して発生させた水蒸気を処理炉に直接に導入するか、または、酸素によるパブリックを併用して行われていたが、現在では、水素ガスの燃焼によって発生させた水蒸気を用いるパイロジェニック酸化が一般的である。パイロジェニック酸化の利点としては、制御性及び操作性がよいことや、酸化膜の膜厚の均一性が高いこと等が挙げられる（例えば、「シリコン熱酸化膜とその界面」リアライズ社刊、p97）。

【0005】図6は、パイロジェニック酸化を行う酸化装置の一従来例を示している。この酸化装置11は、内部で半導体基板を熱処理する熱処理炉12と、水素ガスの燃焼室13と、これらの熱処理炉12と燃焼室13とを接続している配管14とで構成されている。

【0006】熱処理炉12内には半導体基板15を収納する処理室16が設けられており、熱処理炉12及び燃焼室13の周囲には夫々ヒータ17、18が配置されている。また、燃焼室13には供給管21、22が接続されており、これらの供給管21、22から夫々水素ガス23及び酸素ガス24が燃焼室13内に供給される。

【0007】このような酸化装置11でパイロジェニック酸化を行うためには、図5に示す様に、爆鳴気反応を防止するために、まず、供給管22から燃焼室13内に酸素ガス24を供給する（例えば、「シリコン熱酸化膜とその界面」リアライズ社刊、p97）。そして、ヒータ18で高温に保たれている燃焼室13を酸素ガス24で十分に満たしてから、供給管21から燃焼室13内に水素ガス23を供給して、燃焼を開始させる。

【0008】また、燃焼を終了させる際にも、配管14の内部等に残留している水素ガス23を完全に燃焼させて爆鳴気反応を防止するために、燃焼を終了させてから数分間は供給管22から燃焼室13内に酸素ガス24を供給し続ける。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】ところが、図6からも明らかな様に、処理室16内と燃焼室13とが通じているので、燃焼の開示前の数分間及び終了後の数分間に酸素ガス24のみを燃焼室13内に供給すると、この酸素ガス24が処理室16内にも侵入する。この結果、半導体基板15が高温の酸素ガス24に曝されて、半導体基板15の表面に予期しないドライ酸化膜が形成されてしまう。

【0010】つまり、図5、6に示した一従来例の酸化方法及び酸化装置によるパイロジェニック酸化では、ウェット酸化膜の形成の前後に予期しないドライ酸化膜が形成されていた。しかも、ゲート酸化膜の薄膜化に伴ってパイロジェニック酸化の時間も短縮されているので、ウェット酸化膜の膜厚に対する予期しないドライ酸化膜の膜厚の割合が増加する傾向にある。

【0011】例えば、ゲート長が0.18 $\mu$ mのMOS型トランジスタに用いられると予想されているゲート酸

化膜の膜厚は4.5～5.0nmである(例えば、The National Technology Roadmap for Semiconductors, SIA (Semiconductor Industry Association), p123)が、その約半分の2nm程度が予期しないドライ酸化膜になる。そして、予期しないドライ酸化膜の膜厚の割合が増加すると、酸化膜の構造的な歪みが増加し、酸化膜の信頼性が低下して、半導体装置の歩留りが低下する。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本願の発明による半導体基板の第1の酸化方法は、燃焼反応の開始前から開始後までの期間と停止前から停止後までの期間とに、水蒸気を含む酸素ガスで、燃焼反応を行う系を満たすことを特徴としている。

【0013】本願の発明による半導体基板の第2の酸化方法は、酸素ガスに水蒸気を含ませることを特徴としている。

【0014】本願の発明による半導体基板の第1の酸化装置は、水蒸気を含む酸素ガスの供給管が燃焼室に接続されていることを特徴としている。

【0015】本願の発明による半導体基板の第2の酸化装置は、酸素ガスの供給管に水蒸気発生手段が接続されていることを特徴としている。

【0016】本願の発明による半導体基板の第1の酸化方法では、燃焼反応の開始前から開始後までの期間と停止前から停止後までの期間とに、水蒸気を含む酸素ガスで、燃焼反応を行う系を満たしているの、燃焼反応を行う系と酸化を行う系とが連通していても、爆鳴気反応を防止しつつ、半導体基板の表面にドライ酸化膜が形成されることを防止して、構造的な歪みの少ないウエット酸化膜のみを形成することができる。

【0017】本願の発明による半導体基板の第2の酸化方法では、燃焼反応によって水蒸気を発生させるための酸素ガスに水蒸気を含ませているので、爆鳴気反応を防止するために、燃焼反応を行う系を酸素ガスで満たしておき、且つ、燃焼反応を行う系と酸化を行う系とが連通していても、半導体基板の表面にドライ酸化膜が形成されることを防止して、構造的な歪みの少ないウエット酸化膜のみを形成することができる。

【0018】本願の発明による半導体基板の第1の酸化装置では、水蒸気を含む酸素ガスの供給管が燃焼室に接続されているので、燃焼反応の開始前から開始後までの期間と停止前から停止後までの期間とに、水蒸気を含む酸素ガスで燃焼室を満たすことができる。このため、燃焼室と処理炉とが配管で連通していても、爆鳴気反応を防止しつつ、半導体基板の表面にドライ酸化膜が形成されることを防止して、構造的な歪みの少ないウエット酸化膜のみを形成することができる。

【0019】本願の発明による半導体基板の第2の酸化装置では、酸素ガスの供給管に水蒸気発生手段が接続されているので、水蒸気を含む酸素ガスを燃焼室に供給す

ることができる。このため、爆鳴気反応を防止するために、燃焼室を酸素ガスで満たしておき、且つ、燃焼室と処理炉とが配管で連通していても、半導体基板の表面にドライ酸化膜が形成されることを防止して、構造的な歪みの少ないウエット酸化膜のみを形成することができる。

#### 【0020】

【発明の実施の形態】以下、本願の発明の第1及び第2実施形態を、図1～4を参照しながら説明する。図2が、酸化装置の第1実施形態を示している。この酸化装置31は、水蒸気発生手段32と、燃焼室13と水蒸気発生手段32とを接続している配管33とを有している。

【0021】水蒸気発生手段32の下方にはヒータ34が配置されている。水蒸気発生手段32は酸素ガスによる水のバブリングによって水蒸気を発生させるものであり、水蒸気発生手段32には供給管35が接続されていて、この供給管35から水蒸気発生手段32に酸素ガス36が供給される。以上の点を除いて、この第1実施形態の酸化装置31も、図6に示した一従来例の酸化装置11と実質的に同様の構成を有している。

【0022】この様な酸化装置31でパイロジェニック酸化を行うためには、処理室16内に半導体基板15を収納し、ヒータ17によって処理室16内を熱処理温度にする。半導体基板15がシリコン基板である場合は、熱処理温度を700～1100℃に設定する。

【0023】その後、ヒータ18によって燃焼室13を700～1100℃の高温にし、供給管35から水蒸気発生手段32に酸素ガス36を供給して、水蒸気を含む酸素ガス36を配管33から燃焼室13内に1～2分間に亘って供給する。水蒸気を含む酸素ガス36によって燃焼室13が十分に満たされた後、図1に示す様に、供給管21、22から夫々水素ガス23及び酸素ガス24を燃焼室13内に同時に供給し、水素ガス23を燃焼させて水蒸気を発生させる。

【0024】水素ガス23の燃焼が開始した後、供給管35から水蒸気発生手段32への酸素ガス36の供給を停止する。従って、処理室16内の半導体基板15には、配管14を介して、水素ガス23の燃焼開始前には、水蒸気を含む酸素ガス36が供給され、水素ガス23の燃焼開始後には、この水素ガス23の燃焼で発生した水蒸気が供給される。この結果、これらの水蒸気によって、半導体基板15の表面にはウエット酸化膜のみが形成される。

【0025】所望の膜厚のウエット酸化膜が形成された後、供給管35から水蒸気発生手段32へ酸素ガス36を再び供給する。その後、供給管21、22から燃焼室13内への水素ガス23及び酸素ガス24の供給を同時に停止し、更にその1～2分後に、供給管35から水蒸気発生手段32への酸素ガス36の供給も停止して、パ

イロジェニック酸化を終了する。

【0026】以上の様な第1実施形態の酸化方法及び酸化装置31では、水素ガス23の燃焼の開始前から開始後までの期間と停止前から停止後までの期間とに、水蒸気を含む酸素ガス36で燃焼室13を満たしているの  
で、水素ガス23と酸素ガス24との供給を同時に開始及び停止しても、爆鳴気反応は生じない。しかも、水蒸気を含まない酸素ガス24が半導体基板15に全く触れないので、半導体基板15の表面にはウェット酸化膜しか形成されない。

【0027】図4が、酸化装置の第2実施形態を示している。この酸化装置41は、酸素ガス24を供給するための供給管22が燃焼室13に接続されていないことを除いて、図2に示した第1実施形態の酸化装置31と実質的に同様の構成を有している。

【0028】この様な酸化装置41でパイロジェニック酸化を行う際にも、図3に示す様に、供給管21から燃焼室13内に水素ガス23を供給することによるこの水素ガス23の燃焼開始の1～2分前から燃焼終了の1～2分後まで、供給管35から水蒸気発生手段32に酸素ガス36を供給して、水蒸気を含む酸素ガス36を配管33から燃焼室13内に連続的に供給することを除いて、図1に示した第1実施形態と実質的に同様の工程を実行する。

【0029】以上の様な第2実施形態の酸化方法及び酸化装置41でも、爆鳴気反応を防止しているにも拘らず、水蒸気を含まない酸素ガスが半導体基板15に全く触れないので、半導体基板15の表面にはウェット酸化膜しか形成されない。なお、燃焼室13内に供給される酸素ガス36は常に水蒸気を含んでいるが、この水蒸気によって水素ガス23の燃焼が妨げられることはない。

【0030】なお、以上の第1及び第2実施形態では、酸素ガス36に水蒸気を含ませるために、この酸素ガス36による水のバブリングを行っているが、不活性ガスによる水のバブリングや水素ガスの燃焼等によって発生させた水蒸気を酸素ガス36に混合させてもよい。また、ウェット酸化を行う際に、窒素やアルゴン等の不活性ガスで水蒸気を希釈してもよい。

【0031】また、上述の第1及び第2実施形態でウェット酸化膜を形成した後、窒素やアルゴン等の不活性ガスや、塩素やフッ素等のハロゲンを含む不活性ガスや、NO、N<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub>等の窒素を含むガスでウェット酸

化膜を熱処理することによって、ウェット酸化膜と半導体基板との界面における固定電荷を低減させて、ウェット酸化膜の絶縁破壊耐圧を向上させることができる。

【0032】また、水素ガス23を燃焼させるための燃焼室13の温度や、半導体基板15を酸化させるための熱処理炉12の温度や、酸化装置31、41の構造等についても、上述の第1及び第2実施形態とは異なる温度や構造等を採用することも可能である。

#### 【0033】

【発明の効果】本願の発明による半導体基板の酸化方法及び酸化装置では、半導体基板の表面にドライ酸化膜が形成されることを防止して、構造的な歪みの少ないウェット酸化膜のみを形成することができるので、半導体装置の歩留りを向上させることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本願の発明の第1実施形態におけるガスの供給順序を示す模式図である。

【図2】第1実施形態における酸化装置の概念的な構成図である。

【図3】本願の発明の第2実施形態におけるガスの供給順序を示す模式図である。

【図4】第2実施形態における酸化装置の概念的な構成図である。

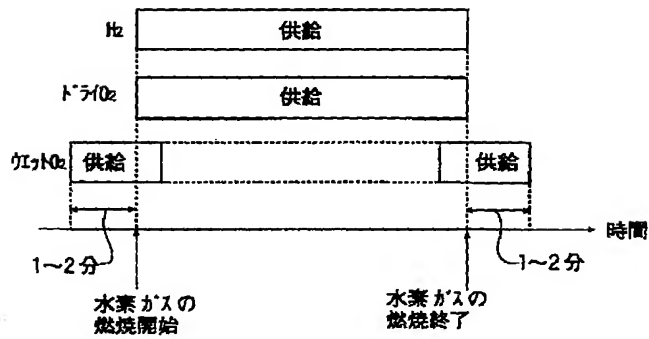
【図5】本願の発明の一従来例におけるガスの供給順序を示す模式図である。

【図6】一従来例における酸化装置の概念的な構成図である。

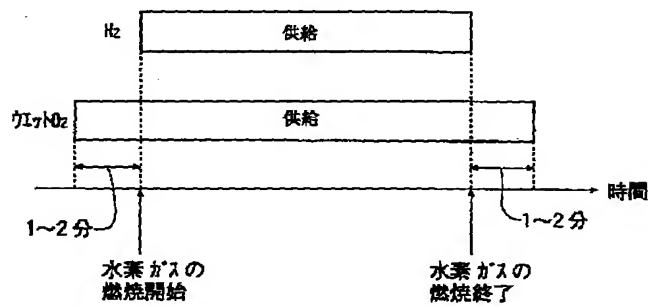
#### 【符号の説明】

12 熱処理炉（処理炉） 13 燃焼室（燃焼反応を行う系）  
14 配管（処理炉と燃焼室とを接続している配管）  
15 半導体基板 21 供給管（水素ガスの供給管）  
22 供給管（酸素ガスの供給管） 23 水素ガス  
24 酸素ガス 31 酸化装置  
32 水蒸気発生手段 33 配管（水蒸気を含む酸素ガスの供給管）  
36 酸素ガス（水蒸気を含む酸素ガス） 41 酸化装置

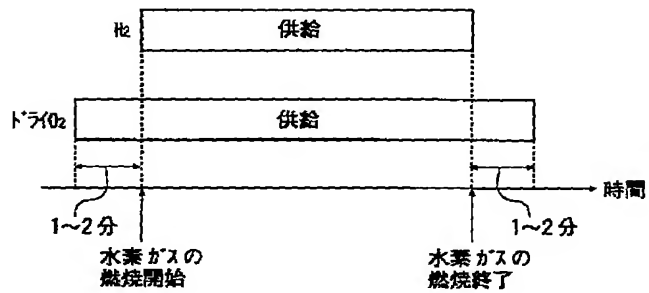
【図1】



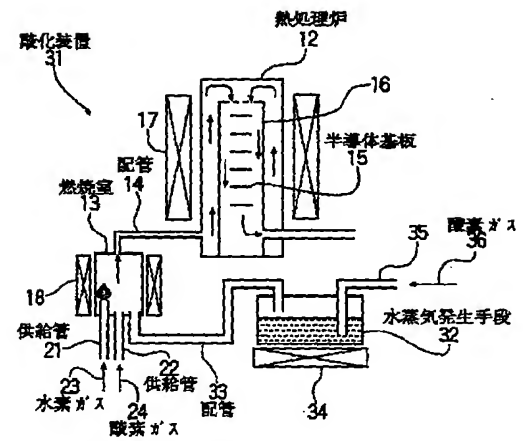
【図3】



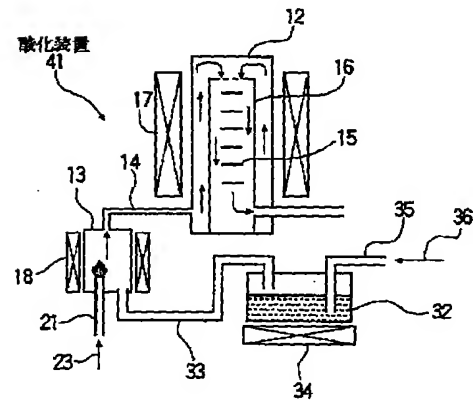
【図5】



【図2】



【図4】



【図6】

